



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10017399 A**(43) Date of publication of application: **20.01.98**

(51) Int. Cl.

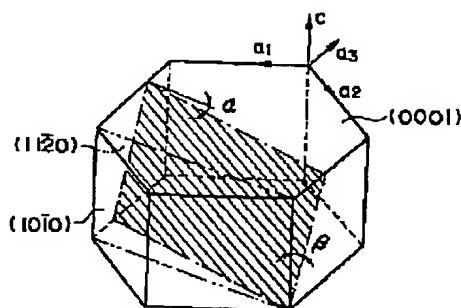
C30B 29/36**C30B 23/00****// H01L 33/00**(21) Application number: **08174952**(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP**(22) Date of filing: **04.07.96**(72) Inventor: **TAKAHASHI ATSUSHI
OTANI NOBORU**(54) **METHOD FOR GROWING 6H-SILICON CARBIDE
SINGLE CRYSTAL**

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the 6H-SiC single crystal in which micropipe defects is prevented from being generated and which has lesser and fewer stacking faults and good quality by using a crystal plane having specific inclinations as the substrate of the seed crystal, at the time of growing a 6H-SiC single crystal with a sublimation/recrystallization method using a seed crystal.

SOLUTION: In this method, any crystal plane of a 6H-SiC crystal can be used as a seed crystal substrate, provided that the crystal plane has 210° of an inclination (α) from the $(11\bar{2}'0)$ plane to the direction of the adjacent $(101'0)$ plane and also, 230° of an inclination (β) from the $(11\bar{2}'0)$ plane to the direction of the (0001) plane. Particularly, at the time of using a crystal plane of a 6H-SiC crystal, that has substantially no inclination from the $(11\bar{2}'0)$ plane, as a seed crystal substrate, its effect becomes greater.

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-17399

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月20日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B	29/36		C 3 0 B 29/36	A
	23/00		23/00	
// H 0 1 L	33/00		H 0 1 L 33/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-174952

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月4日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 高橋 淳

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日

本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 大谷 昇

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日

本製鐵株式会社技術開発本部内

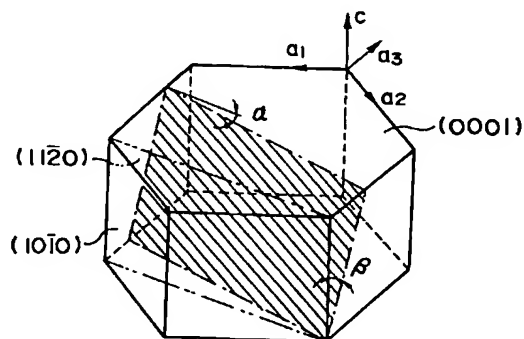
(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 6H-SiC単結晶の成長方法

(57) 【要約】

【課題】 マイクロパイプ欠陥の発生を防止し、且つ積層欠陥の少ない6H-SiC単結晶を製造する方法を提供する。

【解決手段】 昇華再結晶法において、(11-20)面から(0001)面方向への傾きが±30°以内の範囲にあり且つ(11-20)面から(10-10)面方向への傾きが±10°以内の範囲にある6H-SiCの面を種結晶基板に用いる。特に(11-20)面からの実質的傾きを有しない面を用いるとよい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 種結晶を用いた昇華再結晶法によるSiC単結晶の成長方法において、(11-20)面から(0001)面方向への傾きが $\pm 30^\circ$ 以内の範囲にあり且つ(11-20)面から(10-10)面方向への傾きが $\pm 10^\circ$ 以内の範囲にある6H-SiCの面を種結晶基板として使用することを特徴とする積層欠陥の少ない6H-SiC単結晶の成長方法。

【請求項2】 前記(11-20)面からの実質的傾きを有しない面を用いることを特徴とする請求項1記載の積層欠陥の少ない6H-SiC単結晶の成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、SiC単結晶の成長方法に関するものである。詳しくは、短波長発光ダイオードや電子デバイスなどの基板ウェハとなる良質な6H-SiC単結晶の育成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】SiC半導体は禁制帯幅がSi半導体に比べて大きく、耐電圧特性・動作速度・耐熱性に優れ、パワーデバイスや耐環境性デバイスとしての応用が期待されている。また、短波長の発光ダイオードや半導体レーザーとしての応用も考えられている。このSiC結晶には結晶c軸方向の原子層の積層の違いから生じる多くのポリタイプが存在する。代表的なものに6H形、4H形、3C形、15R形などがあり、物理的・電気的特性が少しずつ異なっている。これらのポリタイプの中で6H形は最も応用研究の進んだポリタイプであり、良質な6H-SiC単結晶が求められていた。

【0003】SiC単結晶インゴットは改良レイリー法と呼ばれる昇華再結晶法によって育成されていた。従来この方法では種結晶としてSiC単結晶の{0001}基板ウェハを使用し、この{0001}面上に単結晶を育成していた。この方法で育成した結晶から{0001}ウェハを切り出し、このウェハを種結晶として再び使用していた。この作業を繰り返すことによって口径の拡大やウェハの増産を図っていた。しかしながら、J. Crystal Growth 128(1993)358-362に記載されているように、この様な方法で育成した結晶から取り出されたウェハ中には、ウェハを*40

*貫通する直径数ミクロンの中空状欠陥(マイクロパイプ)が $10^2/\text{cm}^2$ 以上の密度で含まれていた。IEE ELECTRON DEVICE LETTER 15(1994)63-65に記載されているように、この欠陥は素子を作製したときに電気的リークを引き起こし、SiCの電子デバイス応用における最も重大な問題となっていた。

【0004】特開平5-262599号公報には、マイクロパイプ欠陥の発生を防止する単結晶の成長方法が開示されている。この成長方法では、{0001}面から $60^\circ \sim 120^\circ$ 傾いた面、特に{0001}面に垂直な面を種結晶基板として使用することによってマイクロパイプ欠陥の発生を防止した。しかしながら、ICSCRM95(International Conference on Silicon Carbide and Related Materials-1995、京都、1995年9月18~21日)のアブストラクトp393-394に記載されているように、{0001}に垂直な面上の成長ではマイクロパイプの発生は防止できるものの、多くの積層欠陥が基底面上に発生した。これは昇華再結晶法によるSiC結晶成長において、本発明者らによって初めて指摘された問題である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、マイクロパイプ欠陥の発生を防止し、且つ積層欠陥の発生が少ない、良質な6H-SiC単結晶を製造することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、種結晶を用いた昇華再結晶法によるSiC単結晶の成長方法において、(11-20)面から(0001)面方向への傾きが $\pm 30^\circ$ 以内の範囲にあり且つ(11-20)面から(10-10)面方向への傾きが $\pm 10^\circ$ 以内の範囲にある6H-SiCの面を種結晶基板に使用することによってマイクロパイプ欠陥の発生を防止し、且つ積層欠陥の発生が少ない、良質な6H-SiC単結晶を得んとするものである。特に、前記(11-20)面からの実質的傾きを有しない面を用いるとその効果は大きい。

【0007】

【外1】

なお、本明細書においては、結晶面を表す $(11\bar{2}0)$ 、 $(10\bar{1}0)$ などを $(11-20)$ 、 $(10-10)$ などと記載した。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明者は{0001}面に垂直な種結晶面上の成長で積層欠陥が発生する原因を以下のように考察し、積層欠陥の発生は種結晶面とポリタイプに大きく依存することを突き止めた。

【0009】6H形、4H形、15R形などのSiCポリタイプ結晶はc軸方向への原子積層構造が異なってい

る。これらは{0001}表面の原子配列に違いはないが、{0001}面に垂直な面の表面原子配列は異なっている。

【0010】6H形の(10-10)表面は、それぞれ3SiC分子層から作られる(10-12)と(10-1-2)面がc軸方向に交互に繰り返されて構成されると考えられる。これら6H形の(10-12)面は局所

的に3C形の $\{111\}$ 面に相当するため、この面上に原子が結合可能な位置は構造的に2通り存在する。ここで、母体結晶と同じ結合位置を正常位置、異なる結合位置を異常位置と呼ぶ。仮に、 $(10-12)$ 面上の異常位置に原子が結合すると、そこを起点として異常位置からなる原子層が形成され、隣の $(10-1-2)$ 面上の原子層との間に不完全な結合が起こることになる。これが積層欠陥の発生の原因となると考えられる。従って、特に6H形の $\{10-10\}$ ファセット上では、多くの積層欠陥が発生すると考えられる。一方、6H-SiCの $\{11-20\}$ 表面上では、原子の結合位置が常に1通りしか存在しないため、 $\{10-10\}$ 表面のような不完全な結合は起こり得ないと考えられる。従って、6H-SiC単結晶成長においては、その種結晶基板面として $\{11-20\}$ 面を用いることによって積層欠陥の発生を減少できると考えられる。同じSiCでも $\{10-10\}$ 表面の原子配列は各ポリタイプによって異なっているため、上記の欠陥形成機構はそれぞれ異なるものと考えられる。従って、本発明は6H-SiC単結晶の成長に限定されるものである。

【0011】以下、図面を用いて本発明の内容を詳細に説明する。

【0012】図1は、本発明のSiC単結晶の成長方法において用いられる単結晶成長装置の一例を示すものである。図に示されるように、該単結晶成長装置に使用される黒鉛製の坩堝は、有底の坩堝3とSiC基板種結晶1の取り付け部6を有する前記坩堝3の開口部を覆う黒鉛製の坩堝蓋5とにより構成され、坩堝3と坩堝蓋5の側面および上下は黒鉛フェルト製の断熱材7により覆われており、さらに真空排気装置により真空排気できかつ内部雰囲気をArなどの不活性気体で圧力制御できる容器に入れられている。加熱は、例えば容器外に巻装した高周波誘導コイルなどにより行う。坩堝温度の計測は、例えば坩堝下部を覆うフェルトの中央部に直径2~4mmの光路8を設け坩堝下部の光を取り出し、二色温度計を用いて常時行う。この温度を原料温度とみなす。予め上部フェルトに同じ様な光路を設け坩堝蓋の温度を測定し、これを種結晶の温度とみなす。

【0013】図2は6H-SiC結晶の面方位を説明するための図である。 (0001) 面に垂直な面は無限に存在するが、その1つに $\{11-20\}$ 面があり、 30° 傾いたところに $\{10-10\}$ 面がある。6H-SiCはc軸の周りに6回対称性を持つため、 $\{11-20\}$ 面と等価な面は、 $(-1-120)$ 、 (-2110) 、 $(2-1-10)$ 、 $(1-210)$ 、 $(-12-10)$ と全部で6個存在する。これらを総称して $\{11-20\}$ と書き表せる。

【0014】本発明で用いる種結晶基板の面は、この $\{11-20\}$ 面である。本発明は $\{11-20\}$ 面ジャストばかりでなく (0001) 面への傾きと、 $(10$

$-10)$ 面への傾きがそれぞれある範囲でずれていることが許容される。しかし望ましくは、 $\{11-20\}$ 面からの実質的傾きを有しないこと、即ち、加工精度で確保される範囲(それぞれ $\pm 2^\circ$ 以内)である。ここで、 $\{11-20\}$ と記載し $\{11-20\}$ の様な総称表現を用いなかったのは図の結晶軸と面方位の対応を明確にするためであり、これは結晶軸(a_1 、 a_2 、 a_3)の取り方を変えることによって6個すべての $\{11-20\}$ 面を意味するものである。

【0015】図3は、本発明で用いるもう一つの種結晶基板の面(斜線部)を説明する図である。 $\{11-20\}$ 面から隣合う $\{10-10\}$ 面方向の傾き角を α とし、 $\{11-20\}$ 面から (0001) 面方向の傾き角を β とすると、本発明で用いる面は α が $\pm 10^\circ$ 以内で且つ β が $\pm 30^\circ$ 以内にある全ての面である。

【0016】この所望の面を出した6H-SiC単結晶の基板ウェハを種結晶として坩堝の蓋に取り付け、例えば下記のように結晶成長を行う。

【0017】容器内を真空とし、原料温度を約2000℃まで上げる。その後、不活性気体を流入させながら約600Torrに保ち、原料温度を目標温度に上昇させる。減圧は10~90分かけて行い、雰囲気圧力を1~50Torr、より好ましくは5~20Torr、原料温度を2100~2500℃、より好ましくは2200~2400℃に設定し成長を開始するのが望ましい。これより低温では原料が気化しにくくなり、これより高温では熱エッチングなどにより良質の単結晶が成長しにくくなる。また、種結晶温度は原料温度より40~100℃、より好ましくは50~70℃低く、温度勾配は5~25℃/cm、より好ましくは10~20℃/cmとなるように設定するのが望ましい。さらに、温度と圧力の関係は、単結晶の成長速度が0.5~4mm/h、より好ましくは0.8~2mm/hとなるようにすることが望ましい。これより高速では結晶品質が低下するため適当ではなく、これより低速では生産性が良くない。結晶は種結晶基板に対し垂直方向に成長する。

【0018】マイクロパイプは結晶を貫通する直径数 μ mの中空状欠陥であるため、育成結晶からウェハを切り出し、透過顕微鏡または偏光顕微鏡で直接観察することにより容易に存在を調べられる。また密度は、切り出した (0001) ウェハを溶融KOH中でエッチングを行い、マイクロパイプに対応する大型六角形エッチピットを計測することによって求められる。

【0019】一方、積層欠陥の評価法は例えば本発明者らによって開発された次の2種類の方法がある。

【0020】(1) エッチング法

育成結晶から $\{10-10\}$ ウェハを取り出す。ウェハに加工歪が残らないように鏡面に研磨加工する。エッチングは、例えば、約530℃のKOH融液中で約10分間行う。積層欠陥が表面に現れている場合はエッチング

表面に線状エッチピットが形成される。ノマルスキー微分干渉顕微鏡により発生した線状ピットを計測する。

【0021】(2)電気評価法

育成結晶から{0001}オフウェハを取り出す。オフ角度は $2^{\circ} \sim 6^{\circ}$ が好ましい。オフ方向を一边とした正方形のvan der Pauwサンプルを切り出し、4隅にオーミック電極を作る。向かい合う電極ペアの片側に電流を流し、反対側のペアの電圧を測定し抵抗を求める。このようにして、オフ方向とオフ垂直方向の抵抗を測定しその比を求める。この抵抗比は本来、サンプル形状や電極位置などの非対称性(asymmetry)を表す。通常の結晶では殆ど1に近い値となるが、積層欠陥を多く含む結晶では室温で非常に大きな値を示す。これは、積層欠陥を横切るオフ方向の電気抵抗がこの欠陥によって増大したことによる。この方法は育成したSiC結晶中の積層欠陥を調べるための非常に有効な手法であり、この評価法を開発したことは本発明の大きな原動力となった。

【0022】

【実施例】

(実施例1) 種結晶として6H-SiCの(11-20)面を使用し、原料温度を 2340°C 、種結晶温度を 2280°C 、雰囲気圧力を10 Torrとして単結晶を育成した。育成結晶先端部は成長方向に少し凸型の形状を示しており、その表面に{10-10}ファセットは現れていなかった。

【0023】育成結晶から、{0001} 5° オフウェハと{10-10}ウェハを切り出した。顕微鏡により観察を行ったところ、マイクロパイプ欠陥の存在は見られなかった。{0001}オフウェハからvan der Pauw測定用のサンプルを切り出しオーミック電極を付け抵抗を測定したところ、抵抗比(asymmetry)は1.12となり積層欠陥による電気異常は現れなかった。{10-10}ウェハをエッチングしたところ、積層欠陥を示す線状エッチピットが $100/\text{cm}^2$ 台の密度で現れた。

【0024】(実施例2) 種結晶として(11-20)面から{0001}面方向に 10° 傾きまた{10-10}面方向に 5° 傾いた6H-SiC結晶の基板面を使用し、原料温度を 2370°C 、種結晶温度を 2310°C 、雰囲気圧力を20 Torrとして単結晶を育成した。育成結晶先端部は成長方向に少し凸の形状を示しており、その表面周囲には小さな{10-10}ファセットや(h0-hk)ファセット(h, kは0以外の整数)が現れていた。

【0025】育成結晶から、{0001} 5° オフウェハと{10-10}ウェハを切り出した。顕微鏡による観測を行ったところ、マイクロパイプ欠陥の存在は見られなかった。{0001}オフウェハからvan der Pauw測定用のサンプルを切り出しオーミック電極を付け抵抗を測定したところ、抵抗比(asymmetry)は1.21となり積層欠陥による電気異常は現れなかった。{10-

10) ウェハをエッチングしたところ、積層欠陥を示す線状エッチピットが $100/\text{cm}^2$ 台の密度で現れた。

【0026】(実施例3) (11-20)面から{0001}面方向に 15° 間隔で傾けていった6H-SiC種結晶基板を用意し、実施例1と同様の成長条件で6H-SiC単結晶を育成した。それぞれの育成結晶から{0001}ウェハを取り出し、エッチング法によってマイクロパイプを計測した。図4に、これらのサンプルのマイクロパイプの密度を示す。(11-20)面からの傾きが $\pm 30^{\circ}$ 以内の種結晶を使用した育成結晶ではマイクロパイプ密度は殆ど0となり、その外側では著しく大きくなった。

【0027】(実施例4) (11-20)面から隣合う(10-10)面まで 5° 間隔で傾けていった6H-SiC種結晶基板を用意し、実施例1と同様の成長条件で6H-SiC単結晶を育成した。それぞれの育成結晶から{0001} 5° オフウェハを取り出し、実施例1と同様の方法でvan der Pauw測定用のサンプルを作った。図5に、室温で測定したこれらのサンプルの抵抗比(asymmetry)を示す。ここでは(11-20)面を中心に対称性が保たれているので、プラス側の角度のデータのみを採取した。(11-20)面からの傾きが $\pm 10^{\circ}$ 以内の種結晶を使用した育成結晶ではこの値はほぼ1となり、その外側では著しく大きくなった。

【0028】(比較例1) 種結晶として6H-SiCの(10-10)面を使用し、原料温度を 2340°C 種結晶温度を 2280°C 、雰囲気圧力を10 Torrとして単結晶を育成した。育成結晶先端部は成長方向に少し凸型の形状を示しており、その表面に{10-10}ファセットが現れていた。

【0029】育成結晶から、{0001} 5° オフウェハと{10-10}ウェハを切り出した。顕微鏡による観察を行ったところ、マイクロパイプ欠陥の存在は見られなかった。しかし、{0001}オフウェハからvan der Pauw測定用のサンプルを切り出しオーミック電極を付け抵抗を測定したところ、抵抗比(asymmetry)は1000以上の大きな値を示した。これは、積層欠陥を横切るオフ方向の抵抗値が欠陥によって増大したためである。{10-10}ウェハをエッチングしたところ、積層欠陥を示す線状エッチピットが $1000/\text{cm}^2$ 以上の高密度で現れた。

【0030】(比較例2) 種結晶として6H-SiCの{0001}面の基板を使用し、原料温度を 2370°C 、種結晶温度を 2310°C 、雰囲気圧力を20 Torrとして単結晶を育成した。育成結晶先端部は成長方向に少し凸の形状を示しており、その表面には{0001}ファセットが現れていた。

【0031】育成結晶から、{0001} 5° オフウェハと{10-10}ウェハを切り出した。顕微鏡による観測を行ったところ、マイクロパイプ欠陥が多数発生し

ている様子が見られた。 $\{0001\}$ ウェハのエッチングによって密度を調べると、約 $200/\text{cm}^2$ 存在した。一方、 $\{0001\}$ オフウェハからvan der Pauw測定用のサンプルを切り出しオーミック電極を付け、抵抗を測定したところ、抵抗比 (asymmetry) は1.12となり電気異常は全く現れなかった。 $\{10-10\}$ ウェハをエッチングしたところ、積層欠陥を示す線状エッチピットの密度は $10/\text{cm}^2$ 程度であった。

【0032】以上各実施例と各比較例の結果から、本発明を適用した場合にはマイクロパイプ欠陥がなく、なおかつ、積層欠陥が少ない6H-SiC単結晶が得られることが分かる。

【0033】

【発明の効果】本発明により、マイクロパイプ欠陥の発生を防止し、且つ積層欠陥の発生を減少させる6H-SiC単結晶の育成を可能にし、デバイス用途に有用な良質の6H-SiC単結晶ウェハの製造を可能とした。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のSiC単結晶成長に用いられる単結

晶成長装置の一例の構造を模式的に示す断面図である。

【図2】 6H-SiC結晶の面方位を示した図である。

【図3】 本発明で用いる種結晶基板面(斜線部)を模式的に示した図である。

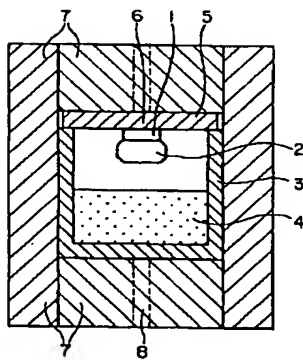
【図4】 マイクロパイプ欠陥密度の種結晶面方位依存性を示した図である。

【図5】 $\{0001\}$ 5° オフサンプルの抵抗比 (asymmetry) の種結晶面方位依存性を示した図である。

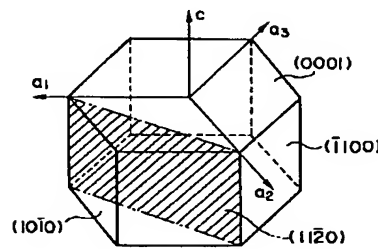
【符号の説明】

- 1…種結晶、
- 2…成長単結晶、
- 3…坩堝、
- 4…SiC原料粉末、
- 5…坩堝蓋、
- 6…種結晶取り付け部、
- 7…断熱フェルト、
- 8…光路。

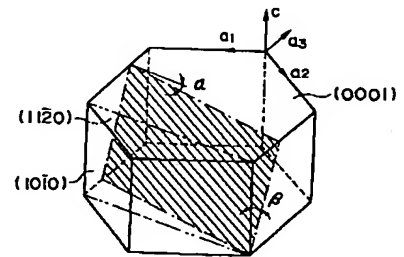
【図1】



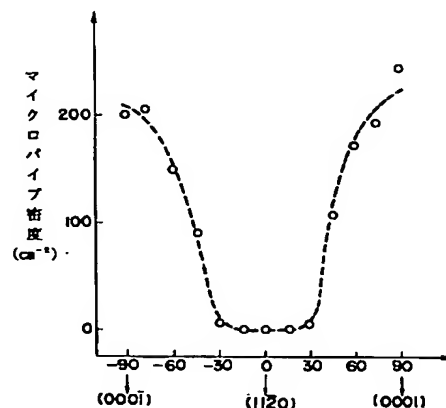
【図2】



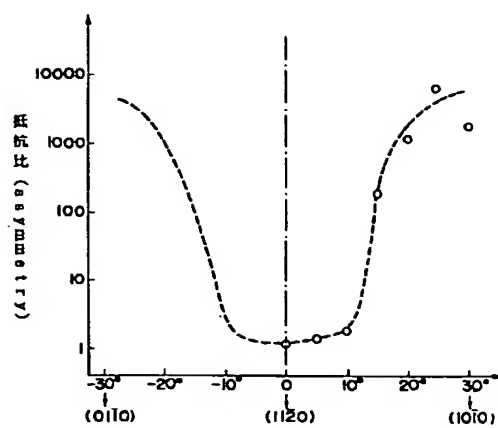
【図3】



【図4】



【図5】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.